

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10130289
PUBLICATION DATE : 19-05-98

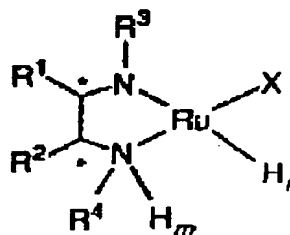
APPLICATION DATE : 25-10-96
APPLICATION NUMBER : 08284233

APPLICANT : TAKEDA CHEM IND LTD;

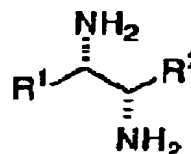
INVENTOR : NOYORI RYOJI;

INT.CL. : C07F 15/00 B01J 31/18 C07B 53/00
C07C 31/133 C07C 35/02 // C07B
61/00

TITLE : RUTHENIUM-DIAMINE COMPLEX AND
PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE
ALCOHOL USING THE SAME AS
CATALYST



I



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the new subject metal complex for production, etc., of optically active alcohols, useful as catalysts, etc., excellent in asymmetric yields in various organic synthetic reactions, especially hydrogen transfer type asymmetric reduction, etc., by bringing the complex to consist of a specific optically active ruthenium-diamine complex.

SOLUTION: The ruthenium-diamine complex is expressed by formula I [*is an asymmetric carbon atom; R¹ and R² are each an alkyl, a (substituted) phenol, a cycloalkyl or R¹ together with R² makes a (substituted) alicyclic ring; R³ is methanesulfonyl, trifluorosulfonyl, camphorsulfonyl, a (substituted) benzenesulfonyl, etc.; R⁴ is H or an alkyl; X is an (alkyl-substituted) aromatic compound; (m) and (n) are simultaneously 0 or 1] and is useful as a catalyst, etc., excellent in asymmetric yields in various organic synthetic reactions, especially an asymmetric reduction of the hydrogen transfer type, etc. The complex is obtained by reacting an optically active diamine expressed by formula II with tetrachlorobis (η⁶-p-cymen)nylruthenium, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130289

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

B 0 1 J 31/18

C 0 7 B 53/00

C 0 7 C 31/133

35/02

C 0 7 F 15/00

B 0 1 J 31/18

C 0 7 B 53/00

C 0 7 C 31/133

35/02

A

Z

B

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-284233

(22) 出願日

平成8年(1996)10月25日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71) 出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都港区高輪3丁目19番22号

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウム-ジアミン錯体及びこれを触媒とする光学
類の製造方法

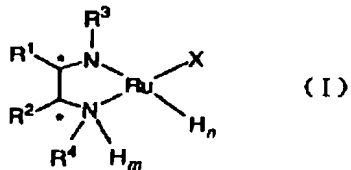
活性アルコール

(57) 【要約】

【課題】 不斉収率に優れた触媒と、これを用いた反応
方法を提供する。

【解決手段】 次式 (I)

【化1】



キシル基、或いはハロゲン原子が置換していてもよいベンゼンスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいベンゾイル基を示し、R¹ は水素原子又はアルキル基を示し、Xはアルキル基置換を有していてもよい芳香族化合物を示し、mおよびnは同時に0または1である)

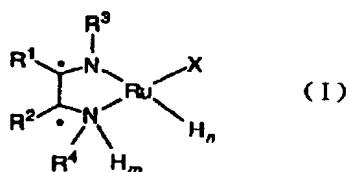
で表わされる光学活性ルテニウム-ジアミン錯体を提供し、これを用いてラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類を水素移動反応させて光学活性2級アルコールを製造する。(式中のR¹ およびR² は、アルキル基、アルキル基を置換してもよいフェニル基またはシクロアルキル基、もしくは両者結合して非置換またはアルキル基置換脂環式基、R³ は、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ナフチルスルホニル基、カンファースルホニル基、アルキル基、アルコ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式(I)

【化1】



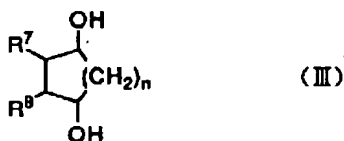
(式中、*は不斉炭素原子を示し、 R^1 及び R^2 は、同一であっても互いに異なっていてもよく、アルキル基、アルキル基を有していてもよいフェニル基またはシクロアルキル基、もしくは R^1 及び R^2 が一緒になって非置換またはアルキル基置換の脂環式環を形成することを示し、 R^3 は、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ナフチルスルホニル基、カンファースルホニル基、もしくはアルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン原子が置換していてもよいベンゼンスルホニル基、アルコキシカルボニル基、またはアルキル基が置換していてもよいベンゾイル基を示し、 R^4 は、水素原子またはアルキル基を示し、Xは、アルキル基を置換していてもよい芳香族化合物を示し、mおよびnは、同時に0また1を示す)で表わされる光学活性ルテニウム-ジアミン錯体。

【請求項2】 R^1 及び R^2 が各々フェニル基であるか、一緒になって非置換またはアルキル基置換の脂環式環を形成している請求項1の光学活性ルテニウム-ジアミン錯体。

【請求項3】 ラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類を、請求項1の光学活性ルテニウム-ジアミン錯体の存在下に水素移動反応させることを特徴とする光学活性2級アルコール類の製造方法。

【請求項4】 ラセミ体の2級アルコール類が、一般式(II)で表わされるラセミ体の2級アルコール類または一般式(III)で表わされるメソ型のジオール類である請求項3の製造方法。

【化2】



(式中、 R^1 は、置換基を有してもよい単環または多環の芳香族炭化水素基、もしくは異項原子を含む単環または多環のヘテロ環基、あるいはフェロセニル基を、 R^6 は、水素原子、置換基を有してもよい飽和または不飽和の炭化水素基を示し、あるいは R^5 と R^6 は結合して、

2

置換基を有してもよい、環状ケトンを与える飽和または不飽和の脂環式基を形成する。また、 R^1 および R^2 は、各々、同じく、置換基を有してもよい飽和または不飽和の炭化水素基を示し、あるいは R^1 および R^2 は結合して、置換基を有してもよい飽和または不飽和の脂環式基を形成する。nは1または2である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、各種有機合成反応、特に水素移動型不斉還元反応等の触媒として有用な光学活性ルテニウム-ジアミン錯体と、これを用いた光学活性2級アルコール類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、多くの遷移金属錯体が有機金属反応の触媒として使用されており、特に、貴金属錯体は、高価であるが、活性が高く安定で取扱いが容易であるため、これを触媒として使用する多くの合成反応が開発され、とりわけ不斉錯体触媒をもちいる不斉合成反応の進展は目覚ましく、これまでの手段では効率の悪い有機合成反応の高効率化を実現した報告が数多くなされている。

【0003】その中でも、とりわけ、光学活性なホスフィン配位子をつ不斉錯体を触媒とする不斉反応は非常に多く開発され、工業化されているものもある(Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, Ed., R. Noyori)。ルテニウム、ロジウム、イリジウム等の遷移金属に光学活性な窒素化合物を配位させた錯体には、不斉合成反応の触媒として優れた性能を有するものが多く、この触媒の性能を高めるために、これまでに特殊な構造の光学活性な窒素化合物が数多く開発されてきた(Chem. Rev., Vol. 72, 1051-1069頁(1992))。

【0004】例えば、(1) Tetrahedron Asymmetry, Vol. 6, 705-718頁(1995)に記載されている光学活性な1, 2-ジフェニルエチレンジアミン類又はシクロヘキサレンジアミン類を配位子とするロジウム-ジアミン錯体、(2) Tetrahedron, Vol. 50, 4347-4354頁(1994)に記載されている光学活性なビスアリールイミノシクロヘキサミン類を配位子とするルテニウム-イミド錯体、(3) 特開昭62-281861及び特開昭63-119465に記載されているピリジン類を配位子とするイリジウム-ピリジン錯体、(4) 特開昭62-273990に記載されている光学活性な1, 2-ジフェニルエチレンジアミン類又はシクロヘキサレンジアミン類を配位子とするイリジウム-ジアミン錯体、(5) J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, 7562-7563頁(1995)、J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, 2521-2522頁(1996)及びJ. Am. Chem. Soc., Vol. 118, 4916-4917頁(1996)に記載されている光学活性なN-p-トルエンスル

ホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミンをルテニウム(以下、p-TsNHCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂と記す)に配位させたRuCl[p-TsNHCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](arene)(クロロ-(N-p-トルエンシルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(アレーン)ルテニウム)(areneは置換基を有してもよいベンゼンを示す。)のルテニウム-ジアミン錯体などが報告されている。

【0005】しかし、これらの錯体を用いても対象とする反応又はその反応基質によって触媒活性、持続性、光学純度が不十分である等の実際の工業化に当たっては問題のある場合があった。一方、光学活性2級アルコール類は医薬、液晶化合物、天然物合成の不斉合成等で有用な中間体である。従来より、光学活性2級アルコール類を不斉合成する方法としては、1)パン酵母などの酵素を用いる方法や、2)金属錯体触媒を用いてカルボニル化合物を不斉水素化する方法などが知られている。とくに後者の方法においては、これまでにも多くの不斉触媒反応の例が報告されている。例えば、(1) Asymmetric

Catalysis In Organic Synthesis, 56-82頁(1994) Ed. R. Noyori に詳細に記載されている光学活性ルテニウム触媒による官能基を有するカルボニル化合物の不斉水素化方法や、(2) Chem. Rev., Vol. 92, 1051-1069頁(1992)に記載されているルテニウム、ロジウム、イリジウムの不斉錯体触媒による水素移動型還元反応による方法、(3) 油化学828-831頁(1980)及びAdvances in Catalysis, Vol. 32, 215頁(1983) Ed. Y. Izumiに記載されている酒石酸を修飾したニッケル触媒を用いて不斉水素化する方法、(4) Asymmetric Synthesis, Vol. 5, Chap. 4

(1985) Ed. J. D. Morrison 及び J. Organomet. Chem., Vol. 346, 413-424頁(1988)に記載されている不斉ヒドロシリル化による方法、(5) J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2039-2044頁(1985)及びJ. Am. Chem. Soc., Vol. 109, 5551-5553頁(1987)に記載される不斉配位子の存在下にボラン還元する方法などが知られている。

【0006】しかしながら、酵素を用いる方法は比較的高い光学純度のアルコール類を得ることができるものの反応基質の種類に制約があり、しかも得られるアルコール類の絶対配置も特定のものに限られるという欠点がある。また、遷移金属の不斉水素化触媒及び水素移動型還元反応触媒による方法の場合には、原料となるカルボニル化合物が不可欠である。

【0007】カルボニル化合物を不斉還元として光学活性2級アルコールを合成するほかに、反応基質によっては、良好な光学純度を得難いもの、還元反応が進行しにくいものなどの場合には、水素移動型還元が可逆的反応であることから、逆反応であるアルコールの脱水素型酸化反応を活用して、予め、ラセミ体の2級アルコールを

合成し、光学活性体を合成する方法が知られている(Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, Ed., R. Noyori)。しかしながら、光学活性2級アルコールを高効率に触媒的に得る方法はいまだ報告されていない。

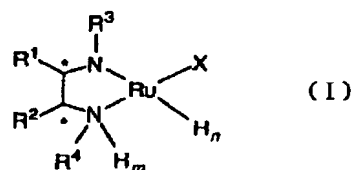
【0008】このため、従来より、光学活性アルコール類を製造するための一般性の高い、しかも高活性な触媒の開発とそれを用いての新しい合成方法の実現が望まれていた。更に、ラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類の不斉水素移動反応による高効率速度論的分割法としては、いまだその報告はない。以上のように、不斉合成反応の触媒としてより高い性能を有する触媒を提供するために、これまでに特殊な錯体が多数開発されているが、これらも対象とする基質や反応によって選択性、転換率、触媒活性、光学純度等の面で十分に満足できない場合があった。そこで、この発明は、従来の触媒に比べて高い触媒能を有する錯体を提供し、さらに、医薬等の合成中間体として重要な光学活性アルコール類のより有用な製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するものとして、この発明は、次の一般式(1)

【0010】

【化3】



【0011】(式中、*は不斉炭素原子を示し、R¹及びR²は、同一であっても互いに異なっていてもよく、アルキル基、アルキル基を有していてもよいフェニル基またはシクロアルキル基、もしくはR¹及びR²が一緒になって非置換またはアルキル基置換の脂環式環を形成することを示し、R³は、メタンシルホニル基、トリフルオロメタンシルホニル基、ナフチルシルホニル基、カンファースルホニル基、もしくはアルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン原子が置換していてもよいベンゼンシルホニル基、アルコキシカルボニル基、またはアルキル基が置換していてもよいベンゾイル基を示し、R⁴は、水素原子またはアルキル基を示し、Xは、アルキル基を置換していてもよい芳香族化合物を示し、mおよびnは、同時に0また1を示す)で表わされる光学活性ルテニウム-ジアミン錯体を提供する。

【0012】また、この発明は、ラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類を前記の光学活性ルテニウム-ジアミン錯体の存在下に水素移動反応させることを特徴とする光学活性2級アルコール類の製造方法を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】この発明は、以上のとおりの特有の光学活性ルテニウム-ジアミン錯体を提供し、この錯体を光学活性2級アルコール類の製造に用いる方法を提供するものである。まず、光学活性ルテニウム-ジアミン錯体についてさらに説明すると、前記式(Ⅰ)については、Xで示されるアルキル基、例えばC1~C4アルキル基を有していてもよい芳香族化合物とは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサメチルベンゼン、エチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、p-シメン、クメン等が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、メシチレン、p-シメンである。

【0014】R¹ 及びR² については、アルキル基、例えばC1~C4アルキル基の場合、直鎖または枝別れのアルキル基であってよい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-, iso-, sec-及びtert-ブチルである。より好ましくはメチル、エチル、n-プロピル又はiso-プロピルである。

【0015】R¹ 及びR² が結合して脂環式基を形成する場合、C5~C7員環であってよく、これに置換してもよいアルキル基、例えばC1~C4-アルキル置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-, iso-, sec-及びtert-ブチル基等がよく、メチルの場合が好ましい。R¹ 及びR² が、アルキル基、例えばメチル基を有していてもよいフェニル基としてのR¹ 及びR² は、具体的には、フェニル、o-, m, 及びp-トリル基が挙げられる。

【0016】R¹ 及びR² が、シクロアルキル基の場合、例えば5~6員環の炭素原子を含んでおり、好ましくはシクロペンチル又はシクロヘキシルである。より好ましい具体例においては、R¹ 及びR² は各々フェニルであるか、合わせてテトラメチレン基(-CH₂)₄である。R³ は、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ナフチルスルホニル基、カンファースルホニル基、もしくはアルキル基、例えばC1~C3アルキル基、アルコキシ基、例えばC1~C3アルコキシ基、或いはハロゲン原子が置換していてもよいベンゼンスルホニル基、アルキル基、例えばC1~C4アルコキシカルボニル基、またはアルキル基、例えばC1~C4アルキル基が置換していてもよいベンゾイル基である。

【0017】C1~C3アルキル基、C1~C3アルコキシ基、ハロゲン原子が置換していてもよいベンゼンスルホニル基としてのR³ は、具体的には、ベンゼンスルホニル、o-, m, 及びp-トルエンスルホニル、o-, m, 及びp-エチルベンゼンスルホニル、o-, m, 及びp-イソプロピルベンゼンスルホニル、o-, m, 及びp-tert-ブチルベンゼンスルホニル、o-, m, 及びp-メトキシベンゼンスルホニル、o-,

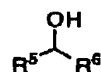
m, 及びp-エトキシベンゼンスルホニル、o-, m, 及びp-クロロベンゼンスルホニル、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホニル、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル、p-フルオロベンゼンスルホニル、ペンタフルオロベンゼンスルホニルであり、より好ましくは、ベンゼンスルホニル又はp-トルエンスルホニルである。C1~C4アルコキシカルボニル基としてのR³ は、具体的には、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニルであり、より好ましくは、メトキシカルボニル又はtert-ブトキシカルボニルである。C1~C4アルキル基が置換していてもよいベンゾイル基としてのR³ は、具体的には、ベンゾイル、o-, m, 及びp-メチルベンゾイル、o-, m, 及びp-エチルベンゾイル、o-, m, 及びp-イソプロピルベンゾイル、o-, m, 及びp-tert-ブチルベンゾイルであり、より好ましくは、ベンゾイル又はp-メチルベンゾイルである。

【0018】最も好ましい具体例においてはR³ はメタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル又はp-トルエンスルホニルである。水素原子、またはアルキル基の、例えばC1~C4アルキル基としてのR⁴ は、具体的には水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-, iso-, sec-及びtert-ブチルであり、より好ましくは水素又はメチルである。

【0019】以上の光学活性ルテニウム-ジアミン錯体は、この発明においては前記のとおり光学活性2級アルコールの製造法に用いられるものであるが、この場合、原料化合物としてのこの発明のラセミ体の2級アルコール類は、次式(Ⅱ)で例示することができる。もちろん、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0020】

【化4】



(Ⅱ)

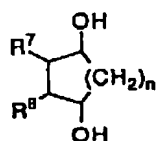
【0021】R⁵ は無置換あるいは置換の芳香族単環および多環式炭化水素基、もしくは、窒素、酸素、硫黄原子等ヘテロ原子を含むヘテロ単環、多環式基であり、具体的にはフェニル基、2-メチルフェニル、2-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-tert-ブチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、2-ビニルフェニル、3-メチルフェニル、3-エチルフェニル、3-イソプロピルフェニル、3-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、3-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ビニルフェニル、クメン、メシチル、キシリル、1-ナフチル、2-ナフチル、アントリル、フェナ

ントリル、インデニル基等の芳香族単環および多環式基、チエニル、フリル、ピラニル、キサントニル、ビリジル、ピロリル、イミダゾリニル、インドリル、カルバゾイル、フェナントロニル等のヘテロ単環、多環式基、フェロセニル基を例示できる。さらに R^6 は水素、飽和あるいは不飽和炭化水素基、アリル基、ヘテロ原子を含む官能基を示すもので例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル等のアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル、ビニル、アリルなどの不飽和炭化水素等の基を例示することができる。 R^5 と R^6 が結合して環を形成する場合、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタン、シクロペンテノン、シクロヘキセノン、シクロヘプテノンなどのごとき環状ケトンを与える飽和および不飽和脂環式基、およびそれぞれの各炭素にアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基、ヘテロ元素を含む鎖状または環状炭化水素基を有する置換基をもつ飽和および不飽和脂環式基を例示することができる。

【0022】また、メソ型のジオール類としては、次式 (III)

【0023】

【化5】



(III)

【0024】で例示することもできる。もちろん、これに限定されることはない。この場合、 R^7 および R^8 は、同様のものとして、置換基を有してもよい飽和または不飽和の炭化水素基、あるいは結合して置換基を有してもよい飽和または不飽和の脂環式基を形成することができる。さらに具体的には、この発明の前記のルテニウム-ジアミン錯体としては、次のものが式 (I) において m , n が同時に 0 の場合のものとして、例示される。なお、ここにおいて η^6 は、不飽和配位子のうちで、金属と結合している炭素原子の数を表わすのに用い、ヘキサハプト (金属と炭素原子が 6 個結合したもの) は η^6 と表わし、 $p-Ts$ は p -トルエンスルホン基、 Ms はメタンスルホン基、 Tf はトリフルオロメタンスルホン基を示す。

【0025】 $Ru[(S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$
 $((S, S)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$
 $((R, R)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチ

レンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-p-cymene)$
 $((S, S)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 - p -シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-p-cymene)$
 $((R, R)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 - p -シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-mesitylene)$
 $((S, S)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-mesitylene)$
 $((R, R)-N-p$ -トルエンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$
 $((S, S)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$
 $((R, R)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-p-cymene)$
 $((S, S)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 - p -シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-p-cymene)$
 $((R, R)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 - p -シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-mesitylene)$
 $((S, S)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-MsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-mesitylene)$
 $((R, R)-N$ -メタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-TfNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$
 $((S, S)-N$ -トリフルオロメタンスルホン-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-TfNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH](\eta^6-benzene)$

$H_3,)NH]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-TfNCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -p-cymene) ($((S, S)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-TfNCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -p-cymene) ($((R, R)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-TfNCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((S, S)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-TfNCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((R, R)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -benzene) ($((S, S)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -p-cymene) ($((S, S)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -p-cymene) ($((R, R)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((S, S)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((R, R)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((S, S)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-C_6H_5SO_2NCH(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2NH]$ (η^6 -mesitylene) ($((R, R)-N$ -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((S, S)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

ン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -p-cymene) ($((S, S)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -p-cymene) ($((R, R)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -mesitylene) ($((S, S)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -mesitylene) ($((R, R)-N$ -p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((S, S)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -p-cymene) ($((S, S)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -p-cymene) ($((R, R)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -mesitylene) ($((S, S)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -mesitylene) ($((R, R)-N$ -メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

$Ru[(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((S, S)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

$Ru[(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine]$ (η^6 -benzene) ($((R, R)-N$ -トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

11

mine] (η^6 -benzene) ((R, R)-N-トリフル
オロメタンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

Ru [(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanedia
mine] (η^6 -p-cymene) ((S, S)-N-トリ
フルオロメタンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

Ru [(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanedia
mine] (η^6 -p-cymene) ((R, R)-N-トリ
フルオロメタンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

Ru [(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanedia
mine] (η^6 -mesitylene) ((S, S)-N-トリ
フルオロメタンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

Ru [(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanedia
mine] (η^6 -mesitylene) ((R, R)-N-トリ
フルオロメタンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

Ru [(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -benzene) ((S, S)-N
-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

Ru [(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -benzene) ((R, R)-N
-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

Ru [(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -p-cymene) ((S, S)
-N-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

Ru [(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -p-cymene) ((R, R)
-N-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

Ru [(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -mesitylene) ((S, S)
-N-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

Ru [(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cycl
ohexanediamine] (η^6 -mesitylene) ((R, R)
-N-ベンゼンズルホニル-1, 2-シクロヘキサンジ
アミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

式(I)のm, nが同時に1の場合のものとしては、次
のものも例示される。なお、ここにおいて η は、不飽和
配位子のうちで、金属と結合している炭素原子の数を表
わすのに用い、ヘキサハプト(金属と炭素原子が6個結
合したもの)は η^6 と表わし、p-Tsはp-トルエン
スルホニル基、Msはメタンズルホニル基、Tfはトリ
フルオロメタンズルホニル基を示す。

12

[0026] RuH [(S, S)-p-TsNCH(C
。H₅)CH(C₆H₅)NH₂] (η^6 -benzene)
(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンズルホニ
ル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベン
ゼン) ルテニウム)

RuH [(R, R)-p-TsNCH(C₆H₅)CH
(C₆H₅)NH₂] (η^6 -benzene) (ヒドリド-
(R, R)-N-p-トルエンズルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテ
ニウム)

RuH [(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH
(C₆H₅)NH₂] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド
-((S, S)-N-p-トルエンズルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン)
ルテニウム)

RuH [(R, R)-p-TsNCH(C₆H₅)CH
(C₆H₅)NH₂] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド
-((R, R)-N-p-トルエンズルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン)
ルテニウム)

RuH [(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH
(C₆H₅)NH₂] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド
-((S, S)-N-p-トルエンズルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン)
ルテニウム)

RuH [(R, R)-p-TsNCH(C₆H₅)CH
(C₆H₅)NH₂] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド
-((R, R)-N-p-トルエンズルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η^6 -メシチレン)
ルテニウム)

RuH [(S, S)-MsNCH(C₆H₅)CH(C
。H₅)NH₂] (η^6 -benzene) (ヒドリド-
(S, S)-N-メタンズルホニル-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウ
ム)

RuH [(R, R)-MsNCH(C₆H₅)CH(C
。H₅)NH₂] (η^6 -benzene) (ヒドリド-
(R, R)-N-メタンズルホニル-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウ
ム)

RuH [(S, S)-MsNCH(C₆H₅)CH(C
。H₅)NH₂] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-
(S, S)-N-メタンズルホニル-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウ
ム)

RuH [(R, R)-MsNCH(C₆H₅)CH(C
。H₅)NH₂] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-
(R, R)-N-メタンズルホニル-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウ
ム)

$\text{RuH}[(\text{R}, \text{R})-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^5\text{-benzene})$
(ヒドリド-((R, R) - N -ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η^5 -ベンゼン)ルテニウム)

50 RuH((S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine) (η^6 -benzene) (ヒドリド-(S, S)-

N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -benzene) (ヒドリド-(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Ms-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -benzene) (ヒドリド-(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -benzene) (ヒドリド-(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-Tf-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -benzene) (ヒドリド-

-(S, S)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -benzene) (ヒドリド-

-(R, R)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -ベンゼン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-

-(S, S)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -p-cymene) (ヒドリド-

-(R, R)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

RuH[(S, S)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-

-(S, S)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-

-(R, R)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

RuH[(R, R)-N-C₆H₅SO₂-1, 2-cyclohexanediamine] (η^6 -mesitylene) (ヒドリド-

-(R, R)-N-ベンゼンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) (η^6 -メシチレン) ルテニウム)

この発明の一般式(I)で表わされる化合物のうちの

m, nが同時に0である錯体は、次のごとくして製造することができる。即ち、

Ru[(S, S)-, (R, R)-TsNCH(R¹)CH(R²)NH] (η^6 -p-cymene) ((S, S)及び(R, R)-N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン) (η^6 -p-シメン) ルテニウム

(式中、R¹及びR²は前記の記載の定義通りであり、Tsはp-トルエンスルホニル基である。)は、例えば、文献J.Chem.Soc., Dalton Trans., 233-241

頁(1974)の方法によって調製した[RuCl₂(η^6 -p-cymene)]₂(テトラクロロビス(η^6 -p-シメン)ニルテニウム)を原料とし、これを

(S, S)-, (R, R)-TsNHCH(R¹)CH(R²)NH₂((S, S)及び(R, R)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン)を水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコールの存在下、溶媒中にて反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0027】この反応は通常、[RuCl₂(η^6 -p-cymene)]₂(テトラクロロビス(η^6 -p-シメ

ン)ニルテニウム)1モルと(S,S)-, (R,R)-TsNHCH(R¹)CH(R²)NH₂ ((S,S)及び(R,R)-N-p-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジアミン)2モルを不活性溶媒中で窒素、ヘリウム或いはアルゴン等の不活性ガス気流下に、-10~50℃の温度で30分~3時間、水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートと反応せしめた後、反応物を静置し、分液操作を行い、水層を除き、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に行われる。

【0028】水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートとしては、具体的には、NaOH、NaOCH₃、NaOC₂H₅、KOH、KOCH₃、KOC₂H₅、LiOH、LiOCH₃、LiOC₂H₅である。好ましくは、NaOH又はKOHが挙げられる。水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートの量はルテニウムに対して5~10倍モルである。不活性溶媒として適するものは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの様な炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン及び1,4-ジオキソランの様なエーテル；クロロホルム、塩化メチレン及びクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素がある。

【0029】また、別途の方法で製造することができる。即ち、

$$\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})-, (\text{R}, \text{R})-\text{TsNCH}(\text{R}^1)\text{CH}(\text{R}^2)\text{NH}] (\eta^6\text{-p-cymene}) ((\text{S}, \text{S}) \text{ 及び } (\text{R}, \text{R})-\text{N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン } (\eta^6\text{-p-シメン}) \text{ ルテニウム})$$

(式中、R¹ 及びR² は前記の記載の定義通りであり、Tsはp-トルエンスルホニル基である。)は、例えば、文献J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, 7562-7563頁(1995)、J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, 2521-2522頁(1996)及びJ. Am. Chem. Soc., Vol. 118, 4916-4917頁(1996)の方法によって[RuCl₂(η⁶-p-シメン)ニルテニウム)と(S,S)-, (R,R)-TsNHCH(R¹)CH(R²)NH₂ ((S,S)及び(R,R)-N-p-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジアミン)と三級アミン(例えば、トリエチルアミン)とを反応して調製したRuCl[(S,S)-, (R,R)-TsNCH(R¹)CH(R²)NH₂](η⁶-p-cymene)(クロロ-(S,S)及び(R,R)-N-p-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムを原料とし、これを水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラート

の存在下、溶媒中にて反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0030】この反応は通常、RuCl[(S,S)-, (R,R)-TsNCH(R¹)CH(R²)NH₂](η⁶-p-cymene)(クロロ-(S,S)及び(R,R)-N-p-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジアミン(η⁶-p-シメン)ルテニウム)1モルを不活性溶媒中で窒素、ヘリウム或いはアルゴン等の不活性ガス気流下に、-10~50℃の温度で30分~3時間、水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートと反応せしめた後、反応物を静置し、分液操作を行い、水層を除き、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に行われる。

【0031】水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートとしては、具体的には、NaOH、NaOCH₃、NaOC₂H₅、KOH、KOCH₃、KOC₂H₅、LiOH、LiOCH₃、LiOC₂H₅である。好ましくは、NaOH又はKOHが挙げられる。水酸化アルカリ金属又はアルカリ金属アルコラートの量はルテニウムに対して1~2倍モルである。不活性溶媒として適するものは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの様な炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン及び1,4-ジオキソランの様なエーテル；クロロホルム、塩化メチレン及びクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素がある。

【0032】さらに、この発明の一般式(I)において、mおよびnが同時に1である化合物である錯体は、次のごとくして製造することができる。即ち、

$$\text{RuH}[(\text{S}, \text{S})-, (\text{R}, \text{R})-\text{TsNCH}(\text{R}^1)\text{CH}(\text{R}^2)\text{NH}] (\eta^6\text{-p-cymene}) (\text{ヒドリド-}((\text{S}, \text{S}) \text{ 及び } (\text{R}, \text{R})-\text{N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン } (\eta^6\text{-p-シメン}) \text{ ルテニウム})$$

(式中、R¹ 及びR² は前記の記載の定義通りであり、Tsはp-トルエンスルホニル基である。)は、例えば、Ru[(S,S)-, (R,R)-TsNCH(R¹)CH(R²)NH](η⁶-p-cymene)

((S,S)及び(R,R)-N-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジアミン(η⁶-p-シメン)ルテニウム)(式中、R¹ 及びR² は前記の記載の定義通りであり、Tsはp-トルエンスルホニル基である。)を原料とし、これをアルコール溶媒中にて反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0033】この反応は通常、Ru[(S,S)-, (R,R)-TsNCH(R¹)CH(R²)NH](η⁶-p-cymene)((S,S)及び(R,R)-N-トルエンスルホニル-1,2-二置換エチレンジア

ミン (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

(式中、 R^1 及び R^2 は前記の記載の定義通りであり、Ts は p-トルエンスルホニル基である。) をアルコール溶媒中で不活性ガス気流下に、0~100℃の温度で3分~1時間、水素移動反応せしめた後、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に行われる。アルコール溶媒として適するものは、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、及び sec-ブタノールがある。

【0034】さらにまた、別途の方法で次のごとくして製造することができる。即ち、

$RuH[(S, S)-, (R, R)-TsNCH(R^1)CH(R^2)NH_2](\eta^6-p-cymene)$
(ヒドリド-((S, S)及び(R, R)-N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

(式中、 R^1 及び R^2 は前記の記載の定義通りであり、Ts は p-トルエンスルホニル基である。) は、例えば、 $Ru[(S, S)-, (R, R)-TsNCH(R^1)CH(R^2)NH](\eta^6-p-cymene)$

((S, S)及び(R, R)-N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン (η^6 -p-シメン) ルテニウム) (式中、 R^1 及び R^2 は前記の記載の定義通りであり、Ts は p-トルエンスルホニル基である。) を原料とし、これを溶媒中にて加圧水素下で反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0035】この反応は通常、 $RuH[(S, S)-, (R, R)-TsNCH(R^1)CH(R^2)NH_2](\eta^6-p-cymene)$ (ヒドリド-((S, S)及び(R, R)-N-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン (η^6 -p-シメン) ルテニウム)

(式中、 R^1 及び R^2 は前記の記載の定義通りであり、Ts は p-トルエンスルホニル基である。) を不活性溶媒中で加圧水素下に、0~50℃の温度で30分~24時間(好ましくは、1~10時間)水素化反応せしめた後、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に行われる。水素の圧力は、1~150気圧の範囲で好ましくは、20~100気圧である。

【0036】不活性溶媒として適するものは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの様な炭化水素; ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン及び1, 4-ジオキサンの様なエーテルがある。

【0037】光学活性ジアミンの次式

$(S, S)-, (R, R)-R^3NHCH(R^1)CH(R^2)NH_2$

((S, S)及び(R, R)-N-置換-1, 2-二置

換エチレンジアミン類)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記の定義の通りである。) のものは、例えば (S, S)-, (R, R)- $NH_2CH(R^1)CH(R^2)NH_2$ ((S, S)及び(R, R)-1, 2-二置換エチレンジアミン類) を原料とし、慣用法 [Protective Groups in Organic Synthesis 2巻 309-405頁 (1991)] によって合成できる。即ち、 R^3 が p-トルエンスルホニル基の (S, S)-, (R, R)- $TsNHCH(R^1)CH(R^2)NH_2$

((S, S)及び(R, R)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-二置換エチレンジアミン類)

(式中、 R^1 及び R^2 は前記の定義の通り、Ts は p-トルエンスルホニル基を示す。) は、例えば、(S, S)-, (R, R)- $NH_2CH(R^1)CH(R^2)NH_2$ ((S, S)及び(R, R)-1, 2-二置換エチレンジアミン類) を原料とし、これを $TsCl$ (p-トルエンスルホニルクロリド) をアルカリ (例えば、三級アミン、アルカリ金属塩等) の存在下、溶媒中にて反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0038】この反応は通常、(S, S)-, (R, R)- $NH_2CH(R^1)CH(R^2)NH_2$ ((S, S)及び(R, R)-1, 2-二置換エチレンジアミン類) 1モルと $TsCl$ (p-トルエンスルホニルクロリド) 1モルを不活性溶媒 (例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン) 中で窒素、ヘリウム或いはアルゴン等の不活性ガス気流下に、0~50℃の温度で30分~3時間、アルカリ (例えば、トリエチルアミン) と反応せしめた後、水を加え、反応物を静置し、分液操作を行い、水層を除き、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に行われる。

【0039】光学活性ジアミン

$(S, S)-, (R, R)-NH_2CH(R^1)CH(R^2)NH_2$

((S, S)及び(R, R)-1, 2-二置換エチレンジアミン類)

(式中、 R^1 及び R^2 は前記の定義の通りである。) は、公知であり、場合によっては市販されているか又は慣用法及び慣用ラセメートの分割によって製造することができる。(Tetrahedron Lett., Vol.32, 999-1002頁) (1991)、Tetrahedron Lett., Vol.34, 1905-1908頁) (1993))。(S, S)及び(R, R)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(S, S)及び(R, R)-1, 2-シクロヘキサレンジアミンは市販されている。

【0040】例えば、一般式 (e) の光学活性ジアミンは下記の方法(Tetrahedron Lett., Vol.32, 999-1002頁 (1991)) により、製造することができる。即ち、次式、

【0041】

10

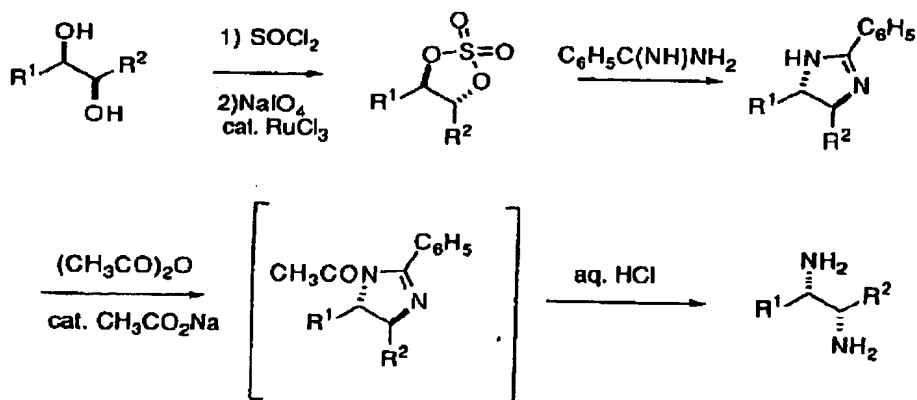
20

30

40

50

【化6】



【0042】(式中、 R^1 及び R^2 は前記の定義の通りである。)で示されるように、光学活性な 1, 2-二置換エチレンジオール類を原料として、シクロスルファートとし、アミジンと反応させイミダゾリンを得、これを酸触媒で開環させることにより容易に高収率で一般式 (e) の光学活性ジアミン ((S, S) 及び (R, R)-1, 2-二置換エチレンジアミン類) を合成することができる。

【0043】この発明のルテニウム—ジアミン錯体は、単離して使用してもよいが、反応液中で生成させつつ不斉合成等の触媒として利用することもできる。次にこの発明の錯体を水素移動触媒として利用した光学活性2級アルコール類の製造方法についてさらに説明する。基質として用いられるラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類としては、前記の式(II)(III)で示される。式(II)において、この場合のラセミ体の2級アルコール類としては、具体的には、1-フェニルエタノール、1-(2-メチルフェニル)エタノール、1-(2-エチルフェニル)エタノール、1-(2-イソプロピルフェニル)エタノール、1-(2-tert-ブチルフェニル)エタノール、1-(2-メトキシフェニル)エタノール、1-(2-エトキシフェニル)エタノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)エタノール、1-(2-tert-ブトキシフェニル)エタノール、1-(2-ジメチルアミノフェニル)エタノール、1-(3-メチルフェニル)エタノール、1-(3-エチルフェニル)エタノール、1-(3-イソプロピルフェニル)エタノール、1-(3-tert-ブチルフェニル)エタノール、1-(3-メトキシフェニル)エタノール、1-(3-エトキシフェニル)エタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)エタノール、1-(3-tert-ブトキシフェニル)エタノール、1-(3-ジメチルアミノフェニル)エタノール、1-(4-メチルフェニル)エタノール、1-(4-エチルフェニル)エタノール、1-(4-イソプロピルフェニル)エタノール、1-(4-tert-ブチルフェニル)エタノール、1-(4-メトキシフェニル)エタノール

[illegible]

10

20

30

40

50

(3-tert-ブチルフェニル) イソブタノール、1-(3-メトキシフェニル) イソブタノール、1-(3-エトキシフェニル) イソブタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル) イソブタノール、1-(3-tert-ブトキシフェニル) イソブタノール、1-(3-ジメチルアミノフェニル) イソブタノール、1-(4-メチルフェニル) イソブタノール、1-(4-エチルフェニル) イソブタノール、1-(4-イソプロピルフェニル) イソブタノール、1-(4-tert-ブチルフェニル) イソブタノール、1-(4-メトキシフェニル) イソブタノール、1-(4-エトキシフェニル) イソブタノール、1-(4-イソプロポキシフェニル) イソブタノール、1-(4-tert-ブトキシフェニル) イソブタノール、1-(4-ジメチルアミノフェニル) イソブタノール、1-クメニルイソブタノール、1-メシチルイソブタノール、1-キシリルイソブタノール、1-(1-ナフチル) イソブタノール、1-(2-ナフチル) イソブタノール、1-フェナントリルイソブタノール、1-インデニルイソブタノール、1-(3,4-ジメトキシフェニル) イソブタノール、1-(3,4-ジエトキシフェニル) イソブタノール、1-(3,4-メチレンジオキシフェニル) イソブタノール、1-フェロセニルイソブタノール、1-フェニルペンタノール、1-(2-メチルフェニル) ペンタノール、1-(2-エチルフェニル) ペンタノール、1-(2-イソプロピルフェニル) ペンタノール、1-(2-tert-ブチルフェニル) ペンタノール、1-(2-メトキシフェニル) ペンタノール、1-(2-エトキシフェニル) ペンタノール、1-(2-イソプロポキシフェニル) ペンタノール、1-(2-tert-ブトキシフェニル) ペンタノール、1-(2-ジメチルアミノフェニル) ペンタノール、1-(3-メチルフェニル) ペンタノール、1-(3-エチルフェニル) ペンタノール、1-(3-イソプロピルフェニル) ペンタノール、1-(3-tert-ブチルフェニル) ペンタノール、1-(3-メトキシフェニル) ペンタノール、1-(3-エトキシフェニル) ペンタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル) ペンタノール、1-(3-tert-ブトキシフェニル) ペンタノール、1-(3-ジメチルアミノフェニル) ペンタノール、1-(4-メチルフェニル) ペンタノール、1-(4-エチルフェニル) ペンタノール、1-(4-イソプロピルフェニル) ペンタノール、1-(4-tert-ブチルフェニル) ペンタノール、1-(4-メトキシフェニル) ペンタノール、1-(4-エトキシフェニル) ペンタノール、1-(4-イソプロポキシフェニル) ペンタノール、1-(4-tert-ブトキシフェニル) ペンタノール、1-(4-ジメチルアミノフェニル) ペンタノール、1-クメニルペンタノール、1-メシチルペンタノール、1-キシリルペンタノール、1-(1-ナフチル) ペンタノール、1-

ー(2-ナフチル)ペンタノール、1-フェナントリルペンタノール、1-インデニルペンタノール、1-(3,4-ジメトキシフェニル)ペンタノール、1-(3,4-ジエトキシフェニル)ペンタノール、1-(3,4-メチレンジオキシフェニル)ペンタノール、1-フェロセニルペンタノール、1-インダノール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、2-シクロペンテン-1-オール、3-メチル-2-シクロペンテン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘプタン-1-オール、3-メチル-2-シクロヘプタン-1-オール、2-シクロオクタン-1-オール、3-メチル-2-シクロオクタン-1-オール、4-ヒドロキシ-2-シクロペンテン-1-オンが例示される。さらに式(III)で表わされるメソ型ジオールとしては、具体的にはメソ-2-シクロペンテン-1,4-ジオール、メソ-2-シクロヘキセン-1,4-ジオール、メソ-2-シクロヘプタン-1,4-ジオール、メソ-2-シクロオクタン-1,4-ジオール、5,8-ジヒドロキシ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロ-エンド-1,4-メタノナフタレン等が挙げられる。

【0044】この発明の水素移動型不斉還元反応に使用するルテニウム-ジアミン錯体としては、前記一般式(I)における配位子ジアミンとして光学活性なもの、つまり(R,R)体または(S,S)体を用いればよく、その選択により所望する絶対配置の目的物を得ることができる。かかるルテニウム-ジアミン錯体は、基質である化合物に対して1/10000~1/10倍モル、好ましくは1/2000~1/200倍モル使用することができる。

【0045】反応を実施するには、例えばアルゴン雰囲気下において基質化合物とルテニウム-ジアミン錯体とを適当なケトン単独もしくはケトンと不活性溶媒との混合溶媒に加えて均一溶液とし、反応温度0~100℃、好ましくは10~50℃で1~100時間、好ましくは3~50時間反応させることにより行われる。使用するケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチル-ter

ト-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。さらに好ましくはアセトンが好適である。これらのケトンは単独もしくは不活性溶媒と混合して用いることができる。用いるケトンの量は、基質の種類によっては0.1~30倍(容量/重量)で用いることができるが、好ましくは2~5倍(容量/重量)で用いることが望ましい。

【0046】不活性溶媒として適するものは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの様な炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン及び1,4-ジオキサンの様なエーテルがある。

【0047】この発明における反応は反応形式がバッチ式においても連続式においても実施することができる。生成物の精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の方法により行うことができる。

【0048】

【実施例】以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明方法について説明するが、この発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、代表例として用いるラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類については表1に、ルテニウム-ジアミン錯体については表2にまとめて例示した。

【0049】また、本実施例中で用いる略号は次の通りである。

η ：不飽和配位子のうちで、金属と結合している炭素原子の数を表わすのに用い、ヘキサハプト(金属と炭素原子が6個結合したもの)は η^6 と表わす。また、機器分析は次の機種によった。

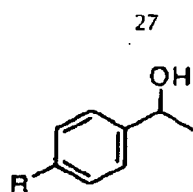
NMR: JEOLGSX-400/Varian Gemini-200 (^1H -NMR内部標準: TMS)

GLC: SHIMADZU GC-17A (column: chiral CP-Cyclodextrin-b-236-M19)

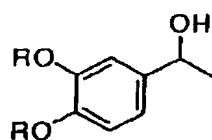
HPLC: JASCO GULLIVER (column: CHIRALCEL OJ, OB-H, OB, OD-H, OD)

【0050】

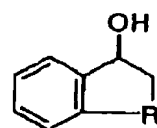
【表1】



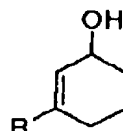
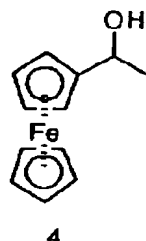
1a: R=H
1b: R=CH₃O
1c: R=(CH₃)₂N



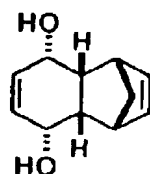
2a: R=CH₃
2b: R-R=CH₂



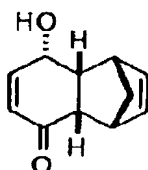
3a: R=CH₂
3b: R=(CH₂)₂



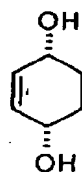
5a: R=H
5b: R=CH₃



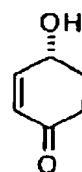
6



7



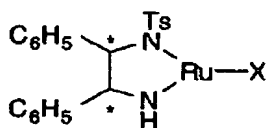
8



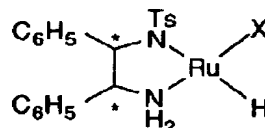
9

【0051】

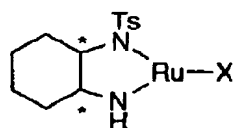
* * 【表2】



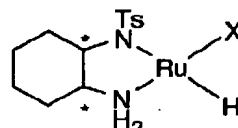
10: X = *p*-cymene
11: X = mesitylene



12: X = *p*-cymene
13: X = mesitylene



14: X = *p*-cymene
15: X = mesitylene



16: X = *p*-cymene
17: X = mesitylene

【0052】参考例1

RuCl [(S, S)-*p*-TsNCH(C₆H₅)C
H(C₆H₅)NH₂] (η⁶-*p*-cymene) (クロロ

((S, S)-*N*-*p*-トルエンスルホニル-1, 2-
ジフェニルエチレンジアミン) (η⁶-*p*-シメン) ル
テニウムの合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したシュレンク反応器に、 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})]_2$ (テトラクロロビス($\eta^6\text{-p-シメン}$)ニルテニウム) 1.53 g (2.5 mmol) と (S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH₂ ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) 1.83 g (5.0 mmol) 及びトリエチルアミン 1.4 ml (10 mmol) を2-プロパノール 50 ml で溶解する。反応液を80℃で1時間攪拌した後、濃縮し得られた結晶を濾別し、少量の水で結晶を洗浄し、減圧下で乾燥して、2.99 g のオレンジ色の結晶を得た。収率は94%である。

元素分析

(C₂₁H₂₃ClN₂O₂RuS)

	C	H	N	Cl	Ru
計算値 (%)	58.53	5.54	4.40	5.57	15.89
実測値 (%)	58.37	5.44	4.36	5.75	18.83

また、本錯体をX線結晶解析によって試験したところ、よく分析結果を満たす構造をとっていることがわかった。

参考例2

$\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})\text{-p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6\text{-mesitylene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)($\eta^6\text{-メシチレン}$)ルテニウム) の合成

$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})]_2$ (テトラクロロビス($\eta^6\text{-p-シメン}$)ニルテニウム) の代わりに $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-mesitylene})]_2$ (テトラクロロビス($\eta^6\text{-メシチレン}$)ニルテニウム) を用いて、参考例1と同様に操作して上記の錯体をオレンジ色の結晶として得た。収率は64%である。

[0054] m. p. 218.6-222.5℃ (分解)

¹H-NMR (400 MHz、重水素化クロロホルム、 δ): ppm

2.24 (3H), 2.38 (s, 9H), 3.69 (dd, 1H), 3.79 (d, 1H), 3.99 (dd, 1H), 4.19 (brd, 1H), 5.30 (s, 3H), 6.65-6.93 (m, 9H), 7.06-7.15 (m, 3H), 7.35 (d, 2H)

参考例3

$\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})\text{-N-p-Ts-cyclohexane-1, 2-diamine}](\eta^6\text{-p-cymene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)($\eta^6\text{-p-シメン}$)ルテニウム) の合成

(S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH₂ ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) の代わりに

* [0053] m. p. >100℃ (分解)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3272, 3219, 3142, 3063, 3030, 2963, 2874

¹H-NMR (400 MHz、重クロロホルム、 δ): ppm

1.32 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.07 (m, 1H), 3.26 (m, 1H), 3.54 (m, 1H), 3.66 (d, 1H), 5.68 (d, 1H), 5.70 (d, 1H), 5.72 (d, 1H), 5.86 (d, 1H), 6.61 (m, 1H), 6.29-7.20 (m, 14H)

*

20

(S, S)-N-p-Ts-cyclohexane-1, 2-diamine ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) を用いて、参考例1と同様に操作して上記の錯体をオレンジ色の結晶として得た。収率は60%である。

参考例4

$\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})\text{-N-p-Ts-cyclohexane-1, 2-diamine}](\eta^6\text{-mesitylene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)($\eta^6\text{-メシチレン}$)ルテニウム) の合成

30

(S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH₂ ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) の代わりに (S, S)-N-p-Ts-cyclohexane-1, 2-diamine ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン) を用いて、参考例2と同様に操作して上記の錯体をオレンジ色の結晶として得た。収率は58%である。

実施例1-a

$\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})\text{-p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6\text{-p-cymene})$ ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)($\eta^6\text{-p-シメン}$)ルテニウム) の合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したシュレンク反応器に、 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})]_2$ (テトラクロロビス($\eta^6\text{-p-シメン}$)ニルテニウム) 306.2 mg (0.5 mmol) と (S, S)-p-TsNCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH₂ ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン) 366.4 mg (1.0 mmol) 及び水酸化カリウム 400 mg (7.1 mmol)

50

を塩化メチレン7mlで溶解する。反応液を室温で5分間攪拌した後、反応液に水7mlを加えることにより、反応液の色がオレンジから深紫へと変化した。有機層を分離し、水7mlで洗浄した。水素化カルシウムで乾燥し、溶媒を留去した後、減圧下で乾燥して、522mgの深紫色の結晶からなる表2のNo. 10の錯体を得た。収率は87%である。

【0055】m. p. >80°C (分解)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3289, 3070, 3017, 2968, 2920, 2859

*10

元素分析

(C₃₁H₃₁N₂O₂RuS)

	C	H	N	Ru
計算値 (%)	62.09	5.71	4.67	16.85
実測値 (%)	62.06	5.77	4.66	16.47

また、本錯体をX線結晶解析によって試験したところ、よく分析結果を満たす構造をとっていることがわかった。

実施例1-b

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)の別途合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したシュレンク反応器に、参考例1で合成したRuCl[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](η⁶-p-cymene)(クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)318.6mg(0.5mmol)と水酸化カリウム200mg(3.5mmol)を塩化メチレン7mlで溶解する。反応液を室温で5分間攪拌した後、反応液に水7mlを加えることにより、反応液の色がオレンジから深紫へと変化した。有機層を分離し、水7mlで洗浄した。水素化カルシウムで乾燥し、溶媒を留去した後、減圧下で乾燥して、522mgの深紫色の結晶を得た。収率は87%である。

実施例2-a

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウムの合成

[RuCl₂(η⁶-p-cymene)]₂(テトラクロロビス(η⁶-p-シメン)ニルテニウム)の代わりに[RuCl₂(η⁶-mesitylene)]₂(テトラクロロビス(η⁶-メシチレン)ニルテニウム)を用いて、実施例1-aと同様に操作して紫色の結晶からなる表2のNo. 11の錯体を得た。収率は80%である。

*¹H-NMR(400MHz、重水素化トルエン、δ):ppm

1.20(d, 3H), 1.25(d, 3H), 2.05(s, 3H), 2.22(s, 3H), 2.53(m, 1H), 4.08(d, 1H), 4.89(s, 1H), 5.11(d, 1H), 5.27(d, 1H), 5.28(d, 1H), 5.39(d, 1H), 6.64(brd, 1H), 6.87(d, 2H), 7.67(d, 2H), 7.2-7.7(m, 10H)

【0056】¹H-NMR(400MHz、重水素化トルエン、δ):ppm

1.91(s, 9H), 1.99(s, 3H), 3.83(d, 1H), 4.51(s, 1H), 4.95(s, 3H), 5.92(brd, 1H), 6.38-7.71(m, 14H)

実施例2-b

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウムの別途合成

RuCl[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](η⁶-p-cymene)(クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)の代わりに、参考例2で合成したRuCl[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](η⁶-mesitylene)(クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)を用いて、実施例1-bと同様に操作して上記の錯体を紫色の結晶として得た。収率は90%である。

実施例3-a

Ru[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの合成
(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)の代わりに(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアミン)を用いて、実施例1-aと

同様に操作して紫色の結晶として表2のNo. 14の錯体を得た。収率は58%である。

実施例3-b

$\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p}-\text{Ts}-1, 2-\text{cyclohexanediamine}](\eta^6-\text{p-cymene})((\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-トルエンスルホニル}-1, 2-\text{シクロヘキサジアミン})(\eta^6-\text{p-シメン})$ ルテニウム)の別途合成
 $\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})-\text{p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6-\text{p-cymene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η^6 -p-シメン)ルテニウム)の代わりに、参考例3で合成した $\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-Ts-cyclohexane}-1, 2-\text{diamine}](\eta^6-\text{p-cymene})$ (クロロ((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアミン)(η^6 -p-シメン)ルテニウム)を用いて、実施例1-bと同様に操作して上記の錯体を紫色の結晶として得た。収率は62%である。

実施例4-a

$\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-Ts}-1, 2-\text{cyclohexanediamine}](\eta^6-\text{mesitylene})((\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-トルエンスルホニル}-1, 2-\text{シクロヘキサジアミン})(\eta^6-\text{メシチレン})$ ルテニウム)の合成
 ((S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)の代わりに、(S, S)-N-p-Ts-cyclohexane-1, 2-diamine((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアミン)を用いて、実施例1-aと同様に操作して表2のNo. 15の錯体を紫色の結晶として得た。収率は60%である。

実施例4-b

$\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-Ts}-1, 2-\text{cyclohexanediamine}](\eta^6-\text{mesitylene})((\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-トルエンスルホニル}-1, 2-\text{シクロヘキサジアミン})(\eta^6-\text{メシチレン})$ ルテニウム)の別途合成
 $\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})-\text{p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6-\text{p-cymene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η^6 -p-シメン)*40

元素分析

(C₃₁H₃₆N₂O₂RuS)

	C	H	N	Ru
計算値(%)	61.88	6.02	4.66	16.80
実測値(%)	61.79	5.94	4.70	16.56

また、本錯体をX線結晶解析によって試験したところ、よく分析結果を満たす構造をとっていることがわかった。

実施例5-b

$\text{RuH}[(\text{S}, \text{S})-\text{p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}$ 50

*ルテニウム)の代わりに、参考例4で合成した $\text{RuCl}[(\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-Ts}-1, 2-\text{cyclohexanediamine}](\eta^6-\text{mesitylene})$ (クロロ-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサジアミン)(η^6 -メシチレン)ルテニウム)を用いて、実施例1-bと同様に操作して上記の錯体を紫色の結晶として得た。収率は62%である。

実施例5-a

$\text{RuH}[(\text{S}, \text{S})-\text{p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6-\text{p-cymene})$ (ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η^6 -p-シメン)ルテニウム)の合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したシュレンク反応器に、実施例1で合成した $\text{Ru}[(\text{S}, \text{S})-\text{p-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2](\eta^6-\text{p-cymene})((\text{S}, \text{S})-\text{N}-\text{p-トルエンスルホニル}-1, 2-\text{ジフェニルエチレンジアミン})(\eta^6-\text{p-シメン})$ ルテニウム)600mg(1.0mmol)を2-プロパノール10mlで溶解する。反応液を室温で15分間攪拌した。室温にて減圧下溶媒を回収し、黄褐色の化合物を得た。冷ペンタンで洗浄した後、メタノールで再結晶することにより、420mgのオレンジ色の結晶として表2のNo. 12の錯体を得た。収率は85%である。

【0057】m. p. >60°C(分解)

IR(KBr)

[cm⁻¹]: 3335, 3317, 3228, 3153, 3060, 3025, 2960, 2917, 2867

¹H-NMR(400MHz、重水素化トルエン、δ): ppm

-5.47(s, 1H), 1.53(d, 3H), 1.59(d, 3H), 2.29(d, 3H), 2.45(s, 3H), 2.79(m, 1H), 2.93(m, 1H), 3.80(d, 1H), 4.02(m, 1H), 5.15(d, 1H), 5.19(d, 1H), 5.29(m, 1H), 5.43(d, 1H), 5.58(d, 1H), 6.49(d, 2H), 6.9-7.3(m, 10H), 7.59(d, 2H)

(C₆H₅)NH₂](η^6 -p-cymene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η^6 -p-シメン)ルテニウム)の別途合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したオートクレー

ブに、実施例2で合成したRu[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)306.2mg(0.5mmol)をトルエン7mlを加え、水素圧80atmで室温にて18時間反応させた。溶媒を留去した後、冷ペンタンで洗浄した後、メタノールで再結晶することにより、420mgのオレンジ色の結晶を得た。収率は70%である。

実施例6-a

RuH[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](η⁶-mesitylene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)の合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの代わりに実施例2で合成したRu[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウムを用いて、実施例5-aと同様に操作して表2のNo. 13の錯体を得た。収率は60%であった。

実施例6-b

RuH[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂](η⁶-mesitylene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)の別途合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの代わりに実施例2で合成したRu[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウムを用いて、実施例5-bと同様に操作して上記の錯体を得た。収率は60%である。

実施例7-a

RuH[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-p-cymene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)の合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの代わりに実施例3で合成したRu[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)を用いて、実施例5-aと同様に操作して表2のNo. 16の錯体を得た。収率は54%である。

実施例7-b

RuH[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-p-cymene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)の別途合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの代わりに実施例3で合成したRu[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウム)を用いて、実施例5-bと同様に操作して上記の錯体を得た。収率は55%である。

実施例8-a

RuH[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-mesitylene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)の合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁶-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁶-p-シメン)ルテニウムの代わりに実施例4で合成したRu[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)を用いて、実施例5-aと同様に操作して表2のNo. 17の錯体を得た。収率は52%である。

実施例8-b

RuH[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁶-mesitylene)(ヒドリド-((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサンジアミン)(η⁶-メシチレン)ルテニウム)の別途合成

Ru[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁵-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)(η⁵-p-シメン)ルテニウム)の代わりに実施例4で合成したRu[(S, S)-N-p-Ts-1, 2-cyclohexanediamine](η⁵-mesitylene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-シクロヘキサレンジアミン)(η⁵-メシチレン)ルテニウムを用いて、実施例5-bと同様に操作して上記の錯体を得た。収率は48%である。

実施例9

(R)-1-インダノールの合成

あらかじめ、真空乾燥、アルゴン置換したシュレンク反応器に実施例1で合成したRu[(S, S)-p-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH](η⁵-p-cymene)((S, S)-N-p-トルエンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン)ルテニウム-η⁵-p-シメンメシチレン) 6.0mg (10μmol)と、1-インダノール671mg (5mmol)を秤取し、アセトン2.5mlを加えて、28℃で6時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液; 酢酸エチル-ヘキサン=1:3)にて分離し、無色結晶の(R)-1-インダノール*

* 286mgを得た。収率は84%である。

[0058] m. p. 71-72℃

[α]_D²⁵ = -30.1° (c = 1.96, クロロホルム)

得られた(R)-1-インダノールを高速液体クロマトグラフィーにて分析を行った結果、目的とする(R)-1-インダノールの光学純度は97% eeであった。

<高速液体クロマトグラフィー分析条件>

カラム : Chiralcel OB (ダイセル化学工業株式会社製)

展開溶液 : イソプロパノール : ヘキサン = 10 : 90

液量 : 0.5 mL/分

保持時間 : (S)-1-インダノール 18.6分

(R)-1-インダノール 12.9分

実施例10~23

実施例9の方法に準じて、反応基質として表1に示すラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類に対して光学活性ルテニウム-ジアミン錯体、反応時間の反応条件下にて反応を行い、それぞれ対応する光学活性2級アルコールを高収率で得た。表3にまとめてその結果を示した。

[0059]

[表3]

実施例	基質	触媒	s/c	反応時間 (hr)	% (yield)	% ee	生成物
10	1a	(S,S)-10	500	36	50	92	1a(R)
11	1a	(S,S)-11	500	30	51	94	1a(R)
12	1b	(S,S)-10	500	22	47	92	1b(R)
13	1c	(S,S)-11	500	30	44	98	1c(R)
14	2a	(S,S)-11	500	36	47	97	2a(R)
15	2b	(S,S)-11	500	24	47	97	2b(R)
9	3a	(S,S)-10	200	6	46	97	3a(R)
16	3b	(S,S)-10	500	6	49	99	3b(R)
17	4	(S,S)-11	500	36	51	98	4(R)
18	5a	(S,S)-10	500	4.5	43	93	5a(R)
19	5b	(S,S)-10	500	5	46	95	5b(R)
20	6	(S,S)-11	200	3	70	96	7
21	8	(S,S)-10	200	3	56	87	9
22	1a	(S,S)-14	500	36	48	82	1a(R)
23	1a	(S,S)-15	500	36	48	86	1a(R)

[表中、s/cは、(基質/ルテニウム-光学活性ジアミン錯体)のモル比を示す。]

[0060]

【発明の効果】以上の如く、この発明のルテニウム-ジアミン錯体は、不斉収率に優れた触媒として、不斉合成反応等の有機合成に用いることのできる工業的に有用な*

※ものである。特に、ラセミ体の2級アルコール類あるいはメソ型のジオール類の水素移動型不斉還元反応触媒として利用すれば、効率的に医薬の製造中間体として有用な光学活性2級アルコール類を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁸

識別記号

F I

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 碓屋 隆雄

愛知県名古屋市中種区汁谷町8-1 茶屋
ヶ坂コータース907号

(72)発明者 松村 和彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字下鴨田50
-1 オークコートS203号

(72)発明者 橋口 昌平
大阪府豊中市中桜塚 1 丁目10番17号

(72)発明者 藤井 章雄
愛知県瀬戸市東赤重町 1-125 アイコー
サンハイツ408
(72)発明者 野依 良治
愛知県日進市梅森町新田135-417